

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-309318

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号

B 0 1 D 39/14
15/00

C 0 9 K 3/00

1 0 8

F I

B 0 1 D 39/14
15/00

C 0 9 K 3/00

L
P
J

1 0 8 C

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-121195

(22) 出願日 平成10年(1998) 4 月30日

(71) 出願人 592211194

キレスト株式会社

大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1102号

(71) 出願人 596148629

中部キレスト株式会社

大阪市阿倍野区旭町 1 丁目 2 番 7 - 1102号

(72) 発明者 南部 信義

三重県四日市市日永東 3 丁目 3 - 3 中部

キレスト株式会社四日市工場内

(72) 発明者 伊藤 治

三重県四日市市日永東 3 丁目 3 - 3 中部

キレスト株式会社四日市工場内

(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外 1 名)

最終頁に続く

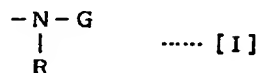
(54) 【発明の名称】 フィルター装置および該フィルター装置を用いた液体の清浄化法

(57) 【要約】

【課題】 非処理液中に含まれる硼素やゲルマニウム等の類金属元素やその化合物と不溶性夾雑物を同時に効率よく除去できるフィルター装置と清浄化法を確立すること。

【解決手段】 フィルター素材の少なくとも一部として、繊維分子中にアミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基を持った基、具体的には、繊維分子中に下記式〔1〕で示される基が導入された類金属キレート形成性繊維を使用し、類金属と不溶性夾雑物を同時に除去して清浄化することのできるフィルター装置、およびこれを用いた液体の清浄化法を開示する。

〔化1〕



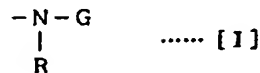
〔式中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、(低級)アルキル基または—G (Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一もしくは異なる基であってもよい)を表わす〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルター素材の少なくとも一部として、繊維分子中にアミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基を持った基が導入されたキレート形成性繊維が配置されていることを特徴とするフィルター装置。

【請求項2】 キレート形成性繊維が、繊維分子中に下記式〔1〕で示される基を有するものである請求項1に記載のフィルター装置。

【化1】



【式中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基、

Rは水素原子、（低級）アルキル基または—G（Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一もしくは異なる基であってもよい）を表わす】

【請求項3】 前記式〔1〕中のGが、D-グルカミンからアミノ基を除いた残基、Rが水素原子または低級アルキル基である請求項2に記載のフィルター装置。

【請求項4】 前記式〔1〕中のGがジヒドロキシプロピル基であり、Rが水素または低級アルキル基である請求項3に記載のフィルター装置。

【請求項5】 アミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基とを持った基が、繊維分子中の反応性官能基に直接結合している請求項1～4のいずれかに記載のフィルター装置。

【請求項6】 アミノ基と、炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基とを持った基が、繊維分子中の反応性官能基に架橋結合を介して導入されている請求項1～4のいずれかに記載のフィルター装置。

【請求項7】 繊維が天然繊維または再生繊維である請求項1～6のいずれかに記載のフィルター装置。

【請求項8】 繊維が合成繊維である請求項1～6のいずれかに記載のフィルター装置。

【請求項9】 キレート形成性繊維が、類金属元素またはその化合物をキレート捕捉する性能を備えたものである請求項1～8のいずれかに記載のフィルター装置。

【請求項10】 類金属元素またはその化合物が、硼素または硼素化合物である請求項9に記載のフィルター装置。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載されたフィルター装置に液体を通し、該液体中のイオン性物質と不溶性夾雑物を除去することを特徴とする液体の清浄化法。

【請求項12】 液体が水性液である請求項11に記載の清浄化法。

【請求項13】 液体が油性液である請求項11に記載の清浄化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非処理液体中の特に類金属イオンと不溶性夾雑物を効率よく除去して清浄化することのできる新規なフィルター装置と、該フィルター装置を用いた液体の清浄化法に関するものであり、このフィルター装置は、水性液や油性液中に含まれる類金属（硼素、ゲルマニウム、ひ素、アンチモン、セレン、テルル等）を効率よく除去すると共に、それら被処理液体中に含まれる不溶性夾雑物も同時に除去することができるので、例えば飲料水や食品加工用水等の浄化（特に類金属を含む有害イオン性物質と不溶性夾雑物の同時除去）、ポリエステル製造時に未反応物として留去されるエチレングリコール中に重合触媒として混入してくるゲルマニウム、食用油脂などに含まれることのあるひ素などと共に不溶性夾雑物を除去して清浄化する際に有効利用できる。

【0002】

【従来の技術】類金属元素の1種である硼素や硼素化合物は自然界に広く分布しており、人体にとって必須の元素であるが、反面、摂取量が多くなり過ぎると逆に悪影響を及ぼすことも確認されている。そして、河川や地下水中に含まれる硼素成分による人為的汚染と思われる事例が報告される様になり、水の再利用などへの悪影響が懸念される。再利用に当たっては、硼素成分等の汚染除去の他に不溶性夾雑物の除去も必要となるが、これら2つを同時に行なうことのできる装置は提案されていない。

【0003】また硼素以外にも例えばひ素やひ素化合物は人体に有害であり、その混入が懸念される飲料水等から該化合物と共に不溶性介在物も可及的に除去する必要があるが、これらを同時に除去することもできない。

【0004】本発明は、これら類金属元素やその化合物を水あるいは食用油等の被処理液体から効率よく吸着除去すると共に、該被処理液体中に含まれる不溶性夾雑物を同時に効率よく除去し清浄化することのできるフィルター装置を提供し、更には、該フィルター装置を用いて水や油などの被処理液体を清浄化することのできる技術を提供するものである。

【0005】水中の硼素などの類金属を除去する方法として、塩基性イオン交換樹脂を使用する方法が考えられるが、本発明者等が確認したところによると、塩基性イオン交換樹脂の硼素などの類金属に対する選択吸着性は極めて低く、処理系に他のアニオンが共存すると、類金属成分の捕捉性能は極端に低下する。

【0006】一方、硼素成分を捕捉する性能を備えたキレート樹脂があり、該キレート樹脂を用いて灌漑用水等に含まれる硼素成分を除去する方法も知られているが、これらはイオン化した硼素成分のキレート捕捉を意図するだけであって、不溶性夾雑物も積極的に同時除去しよ

うとする考え方はない。このキレート樹脂は、スチレン-ジビニルベンゼン型やフェノールアルデヒド型等の剛直な三次元架橋構造の重合体にアミノポリオール基を導入したビーズ状あるいは粒状のものであり、礫素成分に対する捕捉量や捕捉速度が小さく、かつ礫素成分を捕捉したキレート樹脂を再生する場合の再生速度も非常に遅いという問題が指摘される。

【0007】そこで、上記類金属イオンや再生剤の拡散侵入速度を高めることによって類金属イオンの捕捉速度や再生速度を高めるため、キレート樹脂の粒径を小さくして表面積を拡大し、被処理液体との接触有効面積を大きくする方法も考えられる。ところが、そのためにはキレート樹脂の粒径を小さくしなければならないため、キレート樹脂が飛散し易くなって取扱いが面倒になるばかりでなく、水処理等を行なう際にキレート樹脂充填層の通液抵抗が増大し、処理効率を却って悪くするという問題が生じてくる。

【0008】また再生能を失ったキレート樹脂を廃棄処理する場合にも、ビーズ状や粒状のキレート樹脂では、焼却処理が困難であるとか減容化処理が複雑であるといった問題が指摘される。

【0009】更に従来のキレート樹脂では、前述の如く低効率であるとはいうもののある程度の類金属イオン捕捉能を発揮するが、被処理液体中に少なからず混入している不溶性の浮遊夾雑物に対する除去効果は殆んどない。そのため、それら浮遊夾雑物を除去して被処理液体を十分に清浄化するには、キレート樹脂による類金属イオン除去の前あるいは後で被処理液体中の浮遊夾雑物を除去しなければならず、確実な清浄化効果を得るには少なくとも2工程の処理が必要となる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その第1の目的は、礫素やゲルマニウム等を始めとする類金属元素やその化合物に対して優れた捕捉性能を有している他、焼却処理などが容易でしかも簡単かつ安全な方法で安価に製造し得る様なキレート形成性繊維を提供し、該キレート繊維の特殊性をうまく活用して、被処理液体中の類金属イオンと不溶性夾雑物を同時に効率よく除去することのできるフィルター装置を開発し、更には該フィルター装置を用いて液体を効率よく清浄化することのできる方法を確立することにある。

【0011】

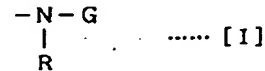
【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係るフィルター装置は、繊維分子中にアミノ基と、2個以上のヒドロキシル基、とりわけ隣接する炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基とを持った基を有し、類金属元素やその化合物に対して優れたキレート形成能を有しているキレート形成性繊維を、フィルター素材の少なくとも一部として配置したと

ころに要旨があり、このフィルター装置であれば、被処理液体中に混入している不溶性夾雑物の大きさに応じて、キレート形成性繊維の繊維間隙間を調整することにより、類金属イオンと共に不溶性夾雑物を同時に除去することができ、被処理液体を簡単な処理で効率よく清浄化できる。

【0012】上記フィルターの主たる構成素材となるキレート形成性繊維に、類金属元素やその化合物とのキレート形成能を与えるため繊維分子中に導入される好ましい基を一般式で示すと、下記一般式【I】で表わすことができ、

【0013】

【化2】



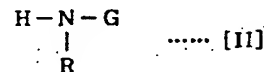
【0014】【式中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、（低級）アルキル基または-G（Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一もしくは異なる基であってもよい）を表わす】その中でも特に好ましいのは、前記式【I】中のGが、D-グルカミンからアミノ基を除いた残基またはジヒドロキシプロピル基であり、Rが水素または低級アルキル基である。

【0015】これら類金属元素やその化合物とのキレート形成性能（以下、類金属キレート形成能と言うことがある）を与えるために繊維分子中に導入される好ましい基は、繊維分子中の反応性官能基（ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、チオール基など）等に直接結合していてもよく、あるいは架橋結合によって間接的に結合していても構わない。またベースとなる繊維としては、天然繊維、再生繊維、合成繊維のいずれも使用可能であるが、上記の様なキレート形成能を有する基を効率よく導入するうえで特に好ましいのは天然繊維もしくは再生繊維である。

【0016】なお、上記類金属キレート形成性繊維の製法は特に制限されないが、好ましいのは、繊維分子中の反応性官能基に、下記一般式【II】で示されるアミン化合物を直接反応させ、

【0017】

【化3】

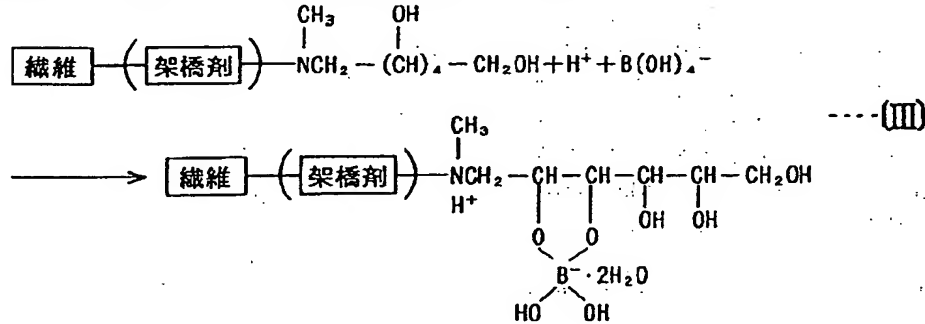


【0018】【式中、G、Rは前記と同じ意味】あるいは、繊維分子中の反応性官能基に、分子中にエポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシアネート基などから選ばれた2個以上の基を有する化合物を反応させた後、前記式【2】で示されるアミン化合物を反応させるところに特

徴を有している。ここで用いられるアミン化合物としては、類金属キレート形成能、繊維分子との反応性、コスト等を総合的に考えて最も実用的なのはD-グルカミンやN-メチル-D-グルカミンあるいはジヒドロキシプロピルアミンである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明に係るフィルター装置の構成素材となる類金属キレート形成性繊維は、上記の様に、繊維の分子中にアミノ基と、ヒドロキシル基、好ま*



【0021】即ちこのキレート形成性繊維は、繊維分子中にアミノ基と2個以上のヒドロキシル基を持った基、とりわけ隣接する炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基を持った基が導入されており、硼素などの類金属元素に対して優れたキレート形成能を示し、それにより、類金属を効果的に捕捉することが可能となる。

【0022】類金属キレート形成能が付与されるベース繊維の種類は特に制限されず、例えば綿、麻などを始めとする種々の植物繊維；絹、羊毛などを始めとする種々の動物性繊維；ビスコースレーヨンなどを始めとする種々の再生繊維；ポリアミド、アクリル、ポリエステルなどを始めとする様々の合成繊維を使用することができ、これらの繊維は必要に応じて各種の変性を加えたものであっても構わない。

【0023】これらベース繊維の中でも特に好ましいのは、繊維分子中にヒドロキシル基やアミノ基等の反応性官能基を有する植物性繊維や動物性繊維、再生繊維であり、これらの繊維であれば、該繊維分子中の反応性官能基を利用して前述の様な類金属キレート形成能を持った基を容易に導入することができるので好ましい。もっとも、原料繊維自体が反応性官能基を有していない場合であっても、これを酸化など任意の手段で変性して反応性官能基を導入し、この官能基を利用して前述の様な基を導入することも可能である。

【0024】上記ベース繊維の形状にも格別の制限はなく、長繊維のモノフィラメント、マルチフィラメント、短繊維の紡績糸あるいはこれらを織物状もしくは編物状に製織もしくは製編した布帛や紐、更には不織布や紙であってよい。また、2種以上の繊維を複合もしくは混

*しくは2個以上のヒドロキシル基を持った基、更に好ましくは、2個以上のヒドロキシル基が隣接する炭素原子に結合している基を導入することによって、類金属キレート形成能を与えたところに特徴を有しており、例えば、N-メチル-D-グルカミン残基の導入された繊維による類金属キレート捕捉反応を、硼素を例にとって示すと下記式【III】に示す通りである。

【0020】

【化4】

紡した繊維や織・編物を使用することもできる。

【0025】上記ベース繊維に導入される基としては、前記式【III】からも明らかである様に、類金属とのキレートを形成することの必要上、アミノ基と、2個以上のヒドロキシル基、とりわけ隣接する炭素に結合した2個以上のヒドロキシル基を有することが必要となる。

【0026】この様な要件を満たす好ましい基は、前記式【I】として示した通りであり、該式【I】中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基を示し、Rは水素原子、(低級)アルキル基または-G (Gは上記と同じ意味を表わし、前記-Gと同一もしくは異なるものであってもよい)を表わし、Rの中でも実用性の高いのは水素または(低級)アルキル基である。上記において(低級)アルキル基としては、C₁~C₆のアルキル基が挙げられるが、中でも特に好ましいのはメチル基またはエチル基である。

【0027】上記一般式【I】で示される基の中でも特に好ましいのは、Gが糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rが水素原子または(低級)アルキル基である基であり、具体例としては、D-グルカミン、D-ガラクタミン、D-マンノサミン、D-アラビチルアミン、N-メチル-D-グルカミン、N-エチル-D-グルカミン、N-メチル-D-ガラクタミン、N-エチル-D-ガラクタミン、N-メチル-D-マンノサミン、N-エチル-D-アラビチルアミンなどからアミノ基を除いた糖アルコール残基、あるいはジヒドロキシアルキル基が例示されるが、繊維分子への導入の容易性や原料の入手容易性等を考慮して最も好ましいのは、D-グルカミンやN-メチル-D-グルカミンのアミノ基を除いた残基あるいはジヒドロキシプロピル基である。

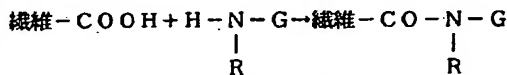
【0028】これら類金属キレート形成能を与えるため繊維分子中に導入される基は、繊維分子中の反応性官能基（例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、アルデヒド基、チオール基など）等に直接結合していてもよく、あるいは架橋結合を介して間接的に結合していても構わないが、繊維分子への導入の容易性を考えると、後述する様な架橋結合を介して間接的に導入したものが、実用性の高いものとして推奨される。

【0029】また上記類金属キレート形成性繊維を製造する方法は特に制限されず、繊維分子が元々有している前述の様な反応性官能基もしくは変性によって導入した反応性官能基に、たとえば前記一般式【II】で示されるアミン化合物を直接反応させ、あるいは、該反応性官能基に、分子中にエポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシアネート基の如き官能基を2個以上有する化合物を反応させた後、前記式【II】で示されるアミン化合物を反応させる方法が採用される。

【0030】即ち、繊維分子が水酸基やカルボキシル基等を有している場合は、これらの基に前記一般式【II】で示されるアミン化合物を直接反応させ、これを繊維分子にペンダント状に導入することができ、この場合の代表的な反応を例示すると下記の通りである。

【0031】

【化5】



（式中、G、Rは前記と同じ意味を表わす）

【0032】また繊維分子中の反応性官能基とアミン化

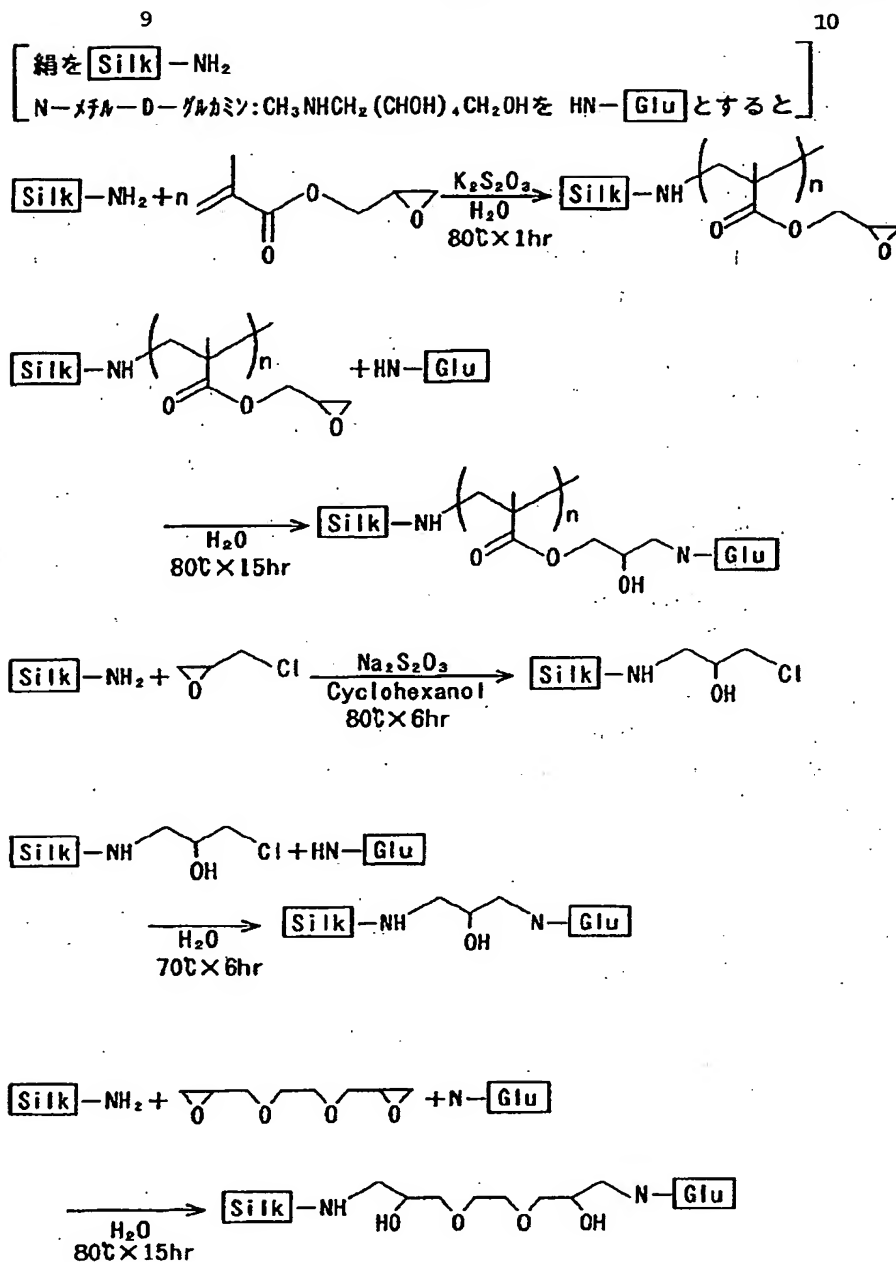
合物との反応性が乏しい場合は、繊維に先ず架橋剤を反応させることによって、前記アミン化合物との反応性の高い官能基をペンダント状に導入し、次いでこの官能基に前記アミン化合物を反応させることによって、類金属キレート形成能を有する基をペンダント状に導入することができる。特に後者の方法を採用すれば、繊維に対する架橋剤やアミン化合物の使用量を調整することによって、使用目的に応じた類金属捕捉能（即ち、類金属キレート形成能を有する基の導入量）を任意に制御することができるので好ましい。

【0033】ここで用いられる好ましい架橋剤としては、エポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシアネート基などを2個以上、好ましくは2個有する化合物が挙げられ、好ましい架橋剤の具体例としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルソルベート、エビクロルヒドリン、エビプロモヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、マレイン酸、トク酸、アジピン酸、グリオキサール、グリオキシル酸、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが例示され、中でも特に好ましいのはグリシジルメタクリレート、エビクロルヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル等である。

【0034】上記の様な架橋剤を用いてアミン化合物を導入する際の具体的な反応を例示すると、次の通りである。

【0035】

【化6】



【0036】これらの架橋剤を用いて類金属キレート形成能を有する基を繊維に導入する際の反応は特に制限されないが、好ましい方法を挙げると、ベース繊維と前記架橋剤を水あるいはN、N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、必要により反応触媒、乳化剤等を併用して、60～100℃程度で30分～数十時間程度反応させる方法であり、この反応により、架橋剤が繊維分子中の反応性官能基（例えば、ヒドロキシル基やアミノ基など）と反応して繊維と結合し、前記式【II】で示した様なアミン化合物と容易に反応する官能基を繊維分子中に導入することができる。次いで、該官能基を導入した繊維と前記アミン化合物を、

40 水やN、N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、必要により反応触媒を用いて60～100℃で30分～数十時間程度反応させると、上記アミン化合物のアミノ基が架橋剤の反応性官能基（例えばエポキシ基やハロゲン基など）と反応し、前記式【I】で示される類金属キレート形成能を有する基が繊維分子中にペンダント状に導入される。

【0037】この反応は、上記の様に通常は逐次的に行なわれるが、反応系によっては架橋剤とアミン化合物を同時に共存させ、繊維に対して同時並行的に反応させることも可能である。この反応に使用するベース繊維としては、長繊維のモノフィラメント、マルチフィラメン

ト、短繊維の紡績糸あるいはこれらを織物状もしくは編物状に製織もしくは製編した布帛、更には不織布や紙等を任意に選択して使用することができ、また、2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用し得ることは、先に説明した通りである。

【0038】ベース繊維に対する前記類金属キレート形成能を有する基の導入量は、ベース繊維分子中の反応性官能基の量を考慮し、その導入反応に用いるアミン化合物の量、あるいは架橋剤とアミン化合物の量や反応条件などによって任意に調整できるが、繊維に十分な類金属捕捉能を与えるには、下記式によって計算される置換率が10重量%程度以上、より好ましくは20重量%程度以上となる様に調整することが望ましい。

置換率(重量%) = [(置換基導入後の繊維重量 - 置換基導入前の繊維重量) / 置換基導入前の繊維重量] × 100

(ただし置換基とは、前記式【1】で示される基を表わす)

【0039】類金属捕捉能を高めるうえでは、上記置換率は高い程好ましく、従って置換率の上限は特に規定されないが、置換率が高くなり過ぎると置換基導入繊維の結晶性が高くなって繊維が脆弱になる傾向があるので、類金属捕捉材としての実用性や経済性などを総合的に考慮すると、置換率は130重量%程度以下、より好ましくは80重量%程度以下に抑えることが望ましい。ただし、繊維分子中の官能基やアミン化合物、架橋剤の種類、あるいは用途等によっては、150~200重量%といった高レベルの置換率とすることにより、類金属捕捉能を高めることも可能である。

【0040】上記の様にして得られる類金属キレート形成性繊維は、用いるベース繊維の性状に応じてモノフィラメント状、マルチフィラメント状、紡績糸状、不織布状、繊維織・編物状、紐状、更には紙など任意の性状のものとして得ることができるが、いずれにしても細径の繊維の分子表面に導入された前述の類金属キレート形成性を有する基の実質的に全てが、類金属捕捉性能を有効に発揮するので、従来の粒状形態のものに比べて格段に優れた類金属捕捉能を発揮する。

【0041】この様に本発明で使用するキレート形成性繊維は、類金属イオンに対して優れたキレート捕捉能を有しているので、このキレート繊維をフィルター素材の一部もしくは全部として用いて必要に応じた繊維間隙間のフィルター装置を作製し、これに液体を通すと、該液体に含まれる類金属イオンがキレート捕捉されて除去されると共に、固体状態で混入している不溶性夾雑物も同時に除去され、被処理液体を一回の処理で高度に清浄化することが可能となる。

【0042】この場合、本発明で使用する類金属キレート形成性繊維は通常のフィルター素材に比べて高価であるので、好ましくは被処理液体中の不溶性夾雑物の大部

分を適当な手段で予め除去しておき、その後で類金属キレート形成性繊維層を通すことによって、残りの不溶性夾雑物と類金属イオンを同時に除去することが望ましい。

【0043】尚フィルター装置の構成自体は格別特殊なものではなく、その用途に応じて前記キレート形成性繊維を一部もしくは全構成素材として使用し、任意の繊維間隙間を有する織・編物もしくは不織布からなる単層もしくは複層構造のマット状に成形して適当な支持体に組み付けた構造、あるいは通液性支持筒の外周側にキレート形成繊維からなる紐状物を綾巻状に複数層巻回した構造、または同繊維からなる織・編物もしくは不織布シートをブリーツ状に折り曲げて支持部材に装着した構造、同繊維を用いて作製した織・編物や不織布を袋状に成形したバグフィルタータイプなど、公知の全てのフィルター装置と同様に成形できる。

【0044】このとき、使用するキレート形成性繊維の太さや織・編密度、積層数や積層密度などを調整し、また紐状のキレート形成性繊維を複数層に巻回してフィルター装置とする場合は、巻回の密度や層厚、巻回張力などを調整することによって、繊維間隙間を任意に調整できるので、被処理液体中に混入している不溶性夾雑物の粒径に応じて該繊維間隙間を調整すれば、必要に応じた清浄化性能のフィルター装置を得ることができる。

【0045】なお本発明のフィルター装置は、フィルター素材の全てを前記キレート形成性繊維で構成し、フィルター層全体に類金属イオンと不溶性夾雑物に対する除去性能を与えることができるが、本発明のキレート形成性繊維は通常のフィルター素材に比べて高価であるので、被処理液体中に含まれる類金属イオンと不溶性夾雑物の含有比率に応じて、キレート形成性繊維と通常の濾過用フィルター素材を適当な比率で組み合わせ(混紡、混織・混編、積層など)、比較的低コストで高い清浄化効果が得られる様にすることも可能である。

【0046】また該フィルター装置の作製に当たっては、前述した様な方法によって作製した類金属キレート形成性繊維よりなる不織布、織・編物、紐などをフィルター装置内に組み込むことも勿論可能であるが、類金属キレート形成性化合物との反応性官能基を有する基を有し(あるいは導入された)繊維をフィルター素材とするフィルター装置に、類金属キレート形成性化合物含有液を循環させ、該フィルター素材に類金属キレート形成性官能基を事後的に導入することによって、キレート捕捉能を与えることも可能である。従って、例えばセルロース等をフィルター構成素材とする通常のフィルター装置を使用し、これに類金属キレート形成性官能基を導入することによって、類金属イオン除去性能を兼ね備えた本発明のフィルター装置とすることもできる。

【0047】本発明は以上の様に構成されており、フィルター素材としてキレート形成性繊維を使用することに

より、次の様な利点を享受できる。

【0048】①従来の粒状キレート樹脂には、キレート捕捉に機能する部位として外周面と細孔部があるが、細孔部は拡散が遅くて実質的に全官能基がキレート捕捉に寄与し得ないので、キレート樹脂全体としては有効利用率が極めて低く、且つ捕捉し得る元素の絶対量も不十分とならざるを得ず、また不溶性夾雑物に対する除去性能は殆んど期待できないが、本発明のフィルターでは、繊維表面に導入されたキレート形成性官能基の全てが類金属成分のキレート捕捉に有効に活用されると共に有効比

【0049】②キレート形成性官能基がフィルター素材を構成する繊維表面に露出しているため、吸着速度が高い。

【0050】③粒状キレート樹脂は一般に乾燥すると脆弱になって微粉化し、実用できなくなるが、本発明で使用するキレート繊維は、繊維素材にキレート形成性官能基を導入したものであるから、乾燥しても脆化することがなく、再生による繰り返し使用も容易である。

【0051】④粒状キレート樹脂では、充填容器の形状によって使用形態が制限されるが、本発明はキレート形成性繊維をフィルター素材とするものであるから、不織布状や織編物状、紐状などとするにより、使用目的に応じた任意の形状のフィルターに成形できる。

【0052】⑤粒状キレート樹脂では、粒径によって空隙率が自動的に決まってくるが、キレート繊維であれば、形態を変えることによって充填密度や繊維間空隙を任意に変更できるので、被処理液体中に含まれる不溶性夾雑物の粒径に応じた高い清浄化効果を確保できる。

【0053】⑥本発明のフィルターを使用すれば、キレート形成性繊維で類金属成分と不溶性夾雑物を捕捉した後、例えば塩酸や硫酸等の強酸水溶液で処理することにより、キレートを形成して捕捉された類金属元素のみを簡単に離脱させることができ、それにより再生液から類金属成分を有価成分として回収することも可能となる。

【0054】尚、本発明で使用する前記のキレート形成性繊維は、上記の様に繊維状とすることによってもたらされる利点に加えて、他の金属イオン、例えばMg、Ca、Zn、Na、K等の金属、あるいはその他の陰イオン、たとえばフッ素、塩素、沃素等のハロゲンイオン等が共存する場合でも類金属成分と選択的にキレートを形成するという特性を有しており、類金属の選択的捕捉材としても極めて有効に活用することができる。従って、様々の製造工程において、Mg、Ca、Na、Kなどが含まれる工程液から有害な類金属だけを除去し、あるいは、例えば飲料水や食品加工用水中に含まれることのあるMg、Ca、Na、K等を残して有害な類金属のみを

除去することも可能である。

【0055】かくして本発明のフィルター装置であれば、構成素材として使用するキレート形成性繊維独自の類金属キレート形成能によって類金属を効率よく除去できると共に、不溶性夾雑物を同時に除去することができ、例えば次に示す様な被処理液体の清浄化に有効に活用できる。

【0056】a. 飲料水や食品加工用水の浄化（特に類金属を含む有害イオン性物質と不溶性夾雑物の同時除去）。

b. ポリエステル製造時に未反応物として留去されるエチレングリコール中に重合触媒として混入してくるゲルマニウムの除去。

【0057】c. 食用油脂などに含まれることのある色素と共に不溶性夾雑物の除去。

d. エンジンオイルやモーターオイル等の廃油中に防錆成分として含まれることのある硼素の除去（廃油処理）。

【0058】e. 超純水製造時における硼素や珪素と共に不溶性夾雑物の除去。

f. 石炭を燃料とする火力発電設備から排出される排水中に混入してくるセレン等と共に不溶性夾雑物の除去清浄化。

【0059】g. 原子力発電設備や天然ガス利用設備から排出される排水中に混入してくる硼素と共に不溶性夾雑物の除去清浄化。

h. 石炭塵灰洗浄排水から硼素と共に不溶性介在物の除去清浄化。

【0060】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0061】実施例

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TCW-1-CSS」：公称孔径 $1\mu\text{m}$ ）を、ポリプロピレン製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1PP-1-FS-000」）に装着し、これに、グリシジルメタクリレート53.6g、非イオン界面活性剤（第一工業製薬社製、商品名「ノイゲンEA126」）2.7g、非イオン界面活性剤（日本油脂社製、商品名「ノニオンOT-221」）2.7g、3.1% H_2O_2 水5.8g、0.5%二酸化チオ尿素水溶液471.2gを、蒸留水7000mlに溶解した溶液を、循環ポンプを用いて15リットル/分の流速で $60^\circ\text{C}\times 1$ 時間循環させ、綿紡績糸分子中にグリシジルメタクリレートをグラフトさせ、次いで反応液を排出した後、蒸留水3000mlを循環させて洗浄した。

【0062】次に、蒸留水3000mlにN-メチル-

D-グルカミン1500gを溶解させた溶液を、グリンジルメタクリレートにグラフトさせた前記フィルターに80℃で2時間循環させ、フィルターを構成する綿紡績糸に類金属キレート形成性官能基を導入し、その後蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで循環・廃液を繰り返して類金属キレート形成性フィルターを得た。

【0063】この類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、硼酸を蒸留水に溶解して硼素濃度を10ppmに調整した溶液10リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10μmの二酸化珪素微粉末2.01gを分散させた試験液を15リットル/分の流速で25℃で30分間循環させた。

【0064】その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1μmのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、96%であることが確認された。

【0065】実施例2

上記実施例1と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、酸化ゲルマニウムをアルカリ溶解させた後中性にしてゲルマニウム濃度を10ppmに調整した溶液10リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10μmの二酸化珪素微粉末1.98gを分散させた試験液を、15リットル/分の流速で25℃で30分間循環させた。

【0066】その後、試験液のゲルマニウム濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1μmのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

【0067】実施例3

上記実施例1と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、三酸化ひ素をアルカリ溶解させてひ素濃度を10ppmに調整溶液5リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10μmの二酸化珪素微粉末1.04gを分散させた試験液を、15リットル/分の流速で25℃で30分間循環させた。

【0068】その後、試験液のひ素濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1μmのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

* よってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

【0069】実施例4

上記実施例1において、綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回したカートリッジフィルターに代えて、セルロース繊維ろ紙をブリーツ状に成型したカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TC-1」：公称孔径1μm）を使用した以外は実施例1と同様にして類金属キレート形成性フィルターを得た。

【0070】得られた類金属キレート形成性フィルター素材を、前記と同じポリプロピレン製ハウジングに装着し、硼酸を蒸留水に溶解して硼素濃度を10ppmに調整した溶液10リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10μmの二酸化珪素微粉末1.89gを分散させた試験液を15リットル/分の流速で25℃で30分間循環させた。

【0071】その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1μmのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

【0072】実施例5

上記実施例1と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「ITS」）に装着し、これに、硼素濃度35ppmのエンジンオイル2リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10μmの二酸化珪素微粉末0.46gを分散させた試験液を、1リットル/分の流速で25℃で30分間循環させた。

【0073】その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルをミネラルスピレットで希釈した後、孔径0.1μmのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、95%であることが確認された。

【0074】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、フィルター素材として類金属成分に対して高い捕捉能を有し且つ不溶夾雑物除去性能を兼ね備えた類金属キレート捕捉性繊維を使用することによって、被処理液体中の類金属成分と不溶性夾雑物を同時に除去することができ、それらの清浄化を極めて効率よく行なうことができる。

(10)

特開平11-309318

三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部
キレスト株式会社四日市工場内

D5

10-121195

[Kind of Document]	Petition	EPO - DG 1
[Reference Number]	23240	25. 05. 2004
[Filing Date]	April 30, 1998	
[Receiver]	Director General of the Patent Office	
[IPC]	B01D 13/00	
[Title of the Invention]	Filter apparatus and method of purifying liquid using the filter apparatus	
[Number of Claimed Inventions]	Thirteen	
[Inventor]		
[Address or Residence]	c/o Yokkaichi Works in Chubu Chelest Co., Ltd., 3-3, Hinagahigashi 3-chome, Yokkaichi-shi, Mie-ken	
[Name]	Nobuyoshi NAMBU	
[Inventor]		
[Address or Residence]	c/o Yokkaichi Works in Chubu Chelest Co., Ltd., 3-3, Hinagahigashi 3-chome, Yokkaichi-shi, Mie-ken	
[Name]	Osamu ITO	
[Inventor]		
[Address or Residence]	1682-551, Nagasakucho, Hanamigawa-ku, Chiba-shi	
[Name]	Nobutake MIHARA	
[Inventor]		
[Address or Residence]	c/o Yokkaichi Works in Chubu Chelest Co., Ltd., 3-3, Hinagahigashi 3-chome, Yokkaichi-shi, Mie-ken	
[Name]	Takao DOI	
[Applicant]		
[Identification No.]	592211194	
[Address or Residence]	2-7-1102, Asahimachi 1-chome, Abeno-ku, Osaka-shi	
[Name or Title]	Chelest Corporation	
[Applicant]		

【Identification No.】	596148629
【Address or Residence】	2-7-1102, Asahimachi 1-chome, Abeno-ku, Osaka-shi
【Name or Title】	Chubu Chelest Co., Ltd.
【Agent】	
【Identification No.】	100067828
【Patent Attorney】	
【Name or Title】	Etsuji KOTANI
【Selected Agent】	
【Identification No.】	100075409
【Patent Attorney】	
【Name or Title】	Kyuichi UEKI
【Office Fee】	
【Record No.】	012472
【Amount】	¥21,000
【Appendix】	
【Item】	Specification: 1
【Item】	Abstract: 1
【Need of Proof】	Yes

[Kind of document] SPECIFICATION

[Title of the Invention]

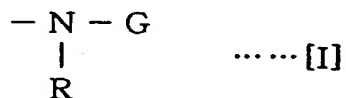
Filter apparatus and method for purifying liquid using
the filter apparatus

[Claims for the Invention]

[Claim 1] A filter apparatus comprising, at least as a portion of a filter material, a chelate-forming fiber having a group including an amino group and at least two hydroxyl groups combined with carbons introduced into a fiber molecule.

[Claim 2] A filter apparatus according to claim 1, wherein the chelate-forming fiber has a group represented by the following formula [I] in the fiber molecule:

[Chemical Formula 1]



[wherein, G represents a chain sugar alcohol residue or a polyhydric alcohol residue, and R represents a hydrogen atom, a (lower) alkyl group, or -G (wherein G has the same meaning as defined above and may be a group identical to or different from the aforementioned G)].

[Claim 3] A filter apparatus according to claim 2, wherein G is a residue in which an amino group is eliminated from D-glucamine, and R is a hydrogen atom or a lower alkyl group, in the formula [I].

【Claim 4】 A filter apparatus according to claim 3, wherein G is a dihydroxypropyl group, and R is a hydrogen or a lower alkyl group, in the formula [I].

【Claim 5】 A filter apparatus according to any one of claims 1 to 4, wherein a group having an amino group and at least two hydroxyl groups combined with carbons is directly combined with a reactive functional group in the fiber molecule.

【Claim 6】 A filter apparatus according to any one of claims 1 to 4, wherein a group having an amino group and at least two hydroxyl groups combined with carbons is introduced into a reactive functional group in the fiber molecule via a cross-linking bond.

【Claim 7】 A filter apparatus according to any one of claims 1 to 6, wherein the fiber is natural fiber or regenerated fiber.

【Claim 8】 A filter apparatus according to any one of claims 1 to 6, wherein the fiber is synthetic fiber.

【Claim 9】 A filter apparatus according to any one of claims 1 to 8, wherein the chelate-forming fiber has a capability of capturing, as a chelate, a metalloid element or compound.

【Claim 10】 A filter apparatus according to claim 9, wherein the metalloid element or compound thereof is boron or boron compound.

【Claim 11】 A method for the purification of a liquid, comprising the step of allowing a liquid to pass through the filter

apparatus according to any one of claims 1 to 10 to remove ionic substances and insoluble impurities in the liquid.

【Claim 12】 A method for the purification according to claim 11, wherein the liquid is an aqueous liquid.

【Claim 13】 A method for the purification according to claim 11, wherein the liquid is an oily liquid.

【Detailed Description of the Invention】

【0001】

【Field of Industrial Application】

The present invention relates to a novel filter apparatus which is capable of efficiently removing, in particular, metalloid ions and insoluble impurities in a liquid to be treated to purify the liquid, and a process for the purification of a liquid using the filter apparatus. Since the filter apparatus can efficiently removing metalloids (boron, germanium, arsenic, antimony, selenium, tellurium and the like) contained in an aqueous liquid or an oily liquid and can simultaneously remove insoluble impurities contained in these liquids to be treated, the filter apparatus can be effectively utilized for removing impurities as well as germanium which is mixed as a polymerization catalyst in ethylene glycol left as an unreacted substance or arsenic contained in edible oils at the time of purification of drinking water or water for food processing and the like (especially simultaneous removal of harmful ionic substances containing

metalloids and insoluble impurities) and polyester production so as to purify such liquids.

[0002]

[Prior Art]

Boron, a kind of metalloids, or a boron compound is widely distributed in the natural world and is an essential element to the human body. However, it has been verified that an excess intake of this element adversely affects the human body. Cases which are supposed to be caused by human-induced pollution with boron components in rivers or ground water have been reported, which invites apprehension of bad influence of recycling such water. In the water recycling, although it is necessary to remove contaminants such as boron components and the like as well as to remove insoluble impurities, an apparatus capable of simultaneously removing them has not been suggested.

[0003]

In addition to boron, for example, arsenic and arsenic compounds are harmful to the human body, and these compounds as well as insoluble inclusions must be removed as much as possible from, for example, drinking water which is suspected to be contaminated by these substances. However, it is impossible to simultaneously remove them.

[0004]

The present invention provides a filter apparatus capable of efficiently adsorbing and removing metalloids or compounds thereof from liquids to be treated such as water or edible oils as well as simultaneously removing insoluble impurities contained in the liquids to be treated efficiently so as to purify these liquids, and further provides a technique capable of purifying liquids to be treated such as water or oils using the filter apparatus.

[0005]

As a method for removing metalloids such as boron in water, a method using basic ion exchange resin is conceivable. However, the present inventors and the like have verified that the selective adsorption property to metalloids such as boron in basic ion exchange resin is very low, and if other anions are present in the system to be treated, the capturing performance to metalloid components is extremely lowered.

[0006]

On the other hand, there is a chelate resin having a performance of capturing boron components, and a method for removing boron components contained in irrigation water and the like using the chelate resin is known. However, the chelate resin is intended to merely capture chelate of ionized boron components, and is not intended to positively remove insoluble impurities simultaneously. The chelate resin is bead-like or granule-like form prepared by introducing aminopolyol groups

into a rigid three-dimensional crosslinked structure such as styrene-divinylbenzene type or phenol aldehyde type and the like, and problems thereof such as low capturing amount or capturing speed to boron components and very low regeneration speed at the time when the chelate resin which has captured the boron components is regenerated are pointed out.

[0007]

To solve the above-described problems, it is conceivable to employ a method in which the granule diameters of the chelate resin is reduced and the surface area is increased so as to increase an effective area to be in contact with the liquid to be treated in order to capturing speed or regeneration speed to metalloid ions by increasing diffusion and intrusion speed of the metalloid ions or regenerant. However, in executing this method, since it is required to reduce the granule diameter of chelate resin, there arises problems that the chelate resin is likely to fly and its handling is cumbersome and the resistance arising when the liquid is allowed to pass through the chelate resin filled layer is increased and the treatment efficiency is rather lowered.

[0008]

In addition, when the chelate resin which has lost its regeneration capability is disposed, problems of the bead-like or granule-like chelate resins that their disposal by incineration is

difficult or the treatment of reducing their volume is complicated are pointed out.

[0009]

Furthermore, the conventional chelate resins are not expected to remove insoluble floating impurities which contaminate a liquid to be treated in not a little amount, although they exhibit a capability of capturing metalloid ions to some extent as mentioned above. Accordingly, to remove such insoluble floating impurities to thereby sufficiently purify the liquid to be treated, the insoluble floating impurities in the liquid to be treated must be removed prior to or subsequent to the removal of metalloid ions by the chelate resin, and a treatment comprising at least two steps must be employed to yield a reliable purification effect.

[0010]

[Problems which the Invention Solves]

The present invention has been made in view of the circumstances described above, and a first objective thereof is to provide a chelate-forming fiber which has an excellent capability of capturing metalloid elements such as boron or germanium and the like or compounds thereof, and is easy to be subjected to incineration and the like, and can be produced by a simple and safe method at low costs, and to develop a filter apparatus capable of efficiently removing metalloid ions and insoluble impurities in the liquid to be treated simultaneously by utilizing

the specific characteristics of the chelate fiber, and further, to establish a method capable of efficiently purifying liquid by using the filter apparatus.

[0011]

[Means by which the Problem is Solved]

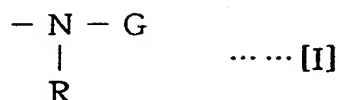
The filter apparatus according to the present invention which has solved the above-described problems is characterized in including, at least as a portion of a filter material, a chelate-forming fiber having an excellent chelate forming capability to metalloid elements or compounds thereof and having, in its fiber molecule, an amino group, two or more hydroxyl groups, and particularly, at least two hydroxyl groups combined with adjacent carbons. This filter apparatus can remove metalloid ions and insoluble impurities simultaneously by adjusting the space between fibers of the chelate-forming fiber in accordance with the size of insoluble impurities contaminated in the liquid to be treated, and the liquid to be treated can be efficiently purified in a simple treatment.

[0012]

Preferred groups to be introduced into a fiber molecule for imparting a chelate forming capability with metalloid elements or compounds thereof to the chelate-forming fiber to be a main constituent material of the filter is represented by the following general formula (1).

[0013]

[Chemical Formula 2]



[0014]

[wherein, G represents a residue of a chain sugar alcohol or a residue of a polyhydric alcohol, and R represents a hydrogen atom, a (lower) alkyl group, or -G (wherein G has the same meaning as defined above and may be a group identical to or different from the aforementioned G)]. Among them, especially preferable is that G in the above-mentioned formula [1] is a residue in which an amino group is eliminated from D-glucamine, or a dihydroxypropyl group, and R is a hydrogen atom or a lower alkyl group,

[0015]

The preferable groups to be introduced into a fiber molecule to impart a capability of forming a chelate (hereinafter, referred to as metalloid chelate forming capability in some cases) with metalloid elements or compounds thereof may be combined directly with a reactive functional group (e.g., hydroxyl group, amino group, imino group, aldehyde group, carboxyl group, or thiol group) in the fiber molecule, or indirectly with them via a cross-linking bond as mentioned below. In addition, as the fiber to be a base, any of natural fibers, regenerated fibers, and

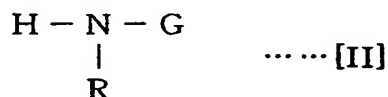
synthetic fibers can be employed. Among them, typically preferred are natural or regenerated fibers in order to efficiently introduce the groups having the chelate forming capability such as described above.

[0016]

The method for producing the above-described metalloid chelate-forming fiber is not specifically limited. Preferable is a method in which an amine compound represented by the following general formula [II] is directly reacted with the reactive functional group in the fiber molecule.

[0017]

[Chemical Formula 3]



[0018]

[In the formula, G and R have the same meanings as defined above].

Alternatively, compounds each having two or more of groups selected from the group consisting of epoxy group, reactive double bond, halogen group, aldehyde group, carboxyl group, and isocyanate group are reacted with a reactive functional group in a fiber molecule, and then, an amine compound represented by the above formula [2] is reacted. As an amine compound used herein, D-glucamine,

N-methyl-D-glucamine, or dihydroxypropylamine is the most practical synthetically considering metalloid chelate forming capability, reactivity with a fiber molecule, cost, and the like.

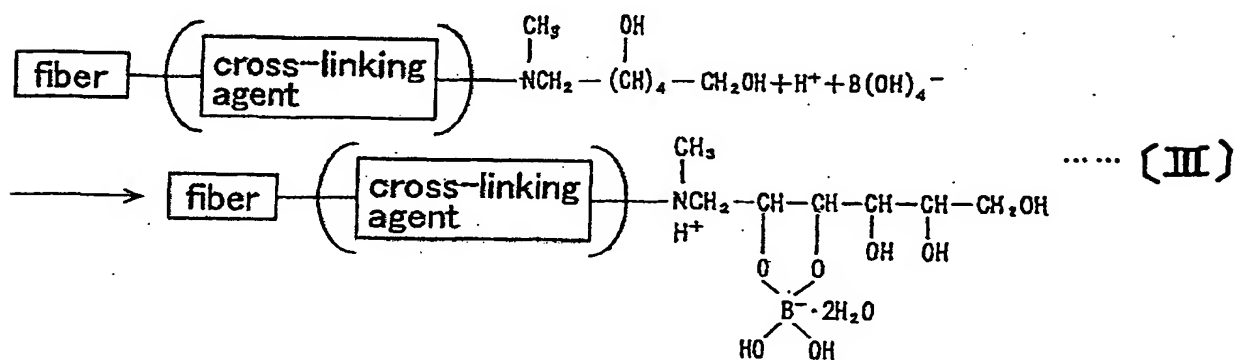
[0019]

[Embodiments]

As described above, the metalloid chelate-forming fiber to be a constituent material of the filter apparatus according to the present invention is characterized in being imparted with a metalloid chelate forming capability by introducing, into a molecule of fiber, an amino group and a group having a hydroxyl group, and preferably a group having two or more hydroxyl groups, and more preferably, a group having two or more hydroxyl groups combined with adjacent carbons. For example, the metalloid chelate capturing reaction by the fiber into which N-methyl-D-glucamine residue has been introduced is as represented by the following formula [III] taking boron as an example.

[0020]

[Chemical Formula 4]



[0021]

Specifically, this chelate-forming fiber has a group having an amino group and two or more hydroxyl groups, particularly a group having at least two hydroxyl groups combined with adjacent carbons introduced into a fiber molecule, and exhibits satisfactory chelate-forming capability to metalloid elements such as boron to thereby effectively capture the metalloids.

[0022]

The type of base fiber to which the metalloid chelate-forming capability is imparted is not specifically limited and includes, for example, cotton, hemp, and other various vegetable fibers; silk, wool, and other various animal fibers; viscose rayon, and other various regenerated fibers; and polyamides, acrylic, polyesters, and other various synthetic fibers. These fibers may also be those to which are provided with various modified properties, if necessary.

[0023]

Of these base fibers, especially preferred are vegetable fibers, animal fibers, and regenerated fibers each having, in a fiber molecule, reactive functional groups such as a hydroxyl group and an amino group. Since the reactive functional groups in the fiber molecule serve to easily introduce a group having the metalloid chelate-forming capability, these fibers are preferred. Even when the material fiber itself has no reactive functional

group, the material fiber is modified by an optional means such as oxidation and the like to introduce a functional group therein, and such a group as mentioned above can be introduced with the use of the functional group.

[0024]

The form of the base fiber to be used herein is not specifically limited, and may be monofilament or multifilament of long fibers, spun yarn of short fibers, woven or knitted fabric or string produced by weaving or knitting them, and non-woven fabric or paper. It is also possible to use fibers produced by using two or more kinds of fibers in combination or mixture, or a woven or knitted fabric.

[0025]

As is obvious from the above formula [III], the group to be introduced in to the base fiber is needed to include an amine group, and two or more hydroxyl groups, and particularly, two or more hydroxyl groups combined with adjacent carbons due to the necessity of forming a chelate with metalloids.

[0026]

Preferred groups meeting these requirements are as represented by the formula (1). In the formula (1), G represents a residue of a chain sugar alcohol or a residue of a polyhydric alcohol, and R represents a hydrogen atom, a (lower) alkyl group or -G (wherein G has the same meaning as defined above and may be identical to or different from the aforementioned G). Of

R, highly practicable is hydrogen or a (lower) alkyl group. In the above formula, the (lower) alkyl group includes C₁-C₆ alkyl groups, of which methyl group or ethyl group is particularly preferred.

[0027]

Of the groups represented by the general formula (1), typically preferred are groups where G is a residue of a chain sugar alcohol or a residue of a polyhydric alcohol, and R is a hydrogen atom or a (lower) alkyl group. Examples of these groups include sugar alcohol residues, in which an amino group is eliminated from, for example, D-glucamine, D-galactamine, D-mannosamine, D-arabitylamine, N-methyl-D-glucamine, N-ethyl-D-glucamine, N-methyl-D-galactamine, N-ethyl-D-galactamine, N-methyl-D-mannosamine, or N-ethyl-D-arabitylamine, or dihydroxyalkyl groups. In consideration of the easiness of the introduction into a fiber molecule or the availability of materials, the most preferred is a residue, in which an amino group is eliminated from D-glucamine or N-methyl-D-glucamine, or a dihydroxypropyl group.

[0028]

These groups to be introduced into a fiber molecule to impart a capability of forming a chelate with metalloids may be combined directly with a reactive functional group (e.g., hydroxyl group, amino group, imino group, carboxyl group, aldehyde

group, or thiol group) in the fiber molecule or indirectly with them via a cross-linking bond. Taking into consideration the easiness of introduction into the fiber molecule, groups directly introduced via the cross-linking such as described below are recommended as being highly practical.

[0029]

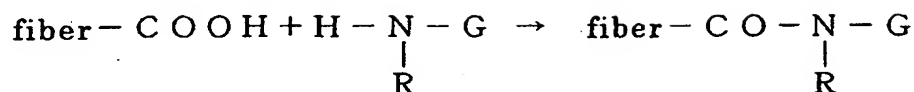
A method for producing the metalloid chelate-forming fiber is not specifically limited, and the following process can be employed. Specifically, such a reactive functional group as mentioned above which a fiber molecule inherently has, or a reactive functional group which is introduced by modification is allowed to react directly with the amine compound represented by the above-mentioned formula [II] for example, or the reactive functional group is allowed to react with a compound having, in a molecule, two or more functional groups such as epoxy group, reactive double bond, halogen group, aldehyde group, carboxyl group, and isocyanate group and is then allowed to react with the amine compound represented by the general formula [II].

[0030]

Specifically, when the fiber molecule has hydroxyl group and carboxyl group and the like, these groups are allowed to react directly with the amine compound represented by the general formula [II] to introduce this compound into the fiber molecule in the form of a pendant. A typical reaction in this case is as shown in the following.

[0031]

[Chemical Formula 5]



(wherein G and R have the same meanings as defined above).

[0032]

When a reactive functional group in the fiber molecule has a poor reactivity with the amine compound, the fiber is first allowed to react with a cross-linking agent to introduce a functional group having a high reactivity with the amine compound into the fiber in the form of a pendant, and this functional group is then allowed to react with the amine compound to introduce a group having a metalloid chelate-forming capability into the form of a pendant. The latter process is preferred as the process can optionally control the metalloid capturing capability (i.e., the introduced amount of a group having metalloid chelate-forming capability) according to an intended purpose, by adjusting the use amounts of the cross-linking agent and amine compound with respect to the fiber.

[0033]

Preferred cross-linking agents for use herein include compounds each having two or more of, and preferably two of, for example, epoxy group, reactive double bond, halogen group, aldehyde group, carboxyl group, and isocyanate group.

Examples of such preferred cross-linking agents include glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, allyl glycidyl ether, glycidyl sorbate, epichlorohydrin, epibromohydrin, ethylene glycol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, glycerin diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, maleic acid, succinic acid, adipic acid, glyoxal, glyoxylic acid, tolylenediisocyanate, and hexamethylene diisocyanate. Among them, typically preferred are glycidyl methacrylate, epichlorohydrin, and ethylene glycol diglycidyl ether.

[0034]

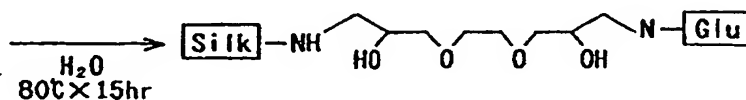
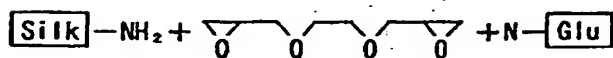
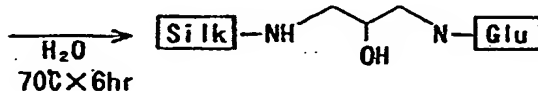
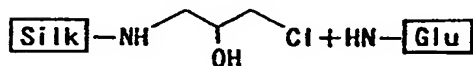
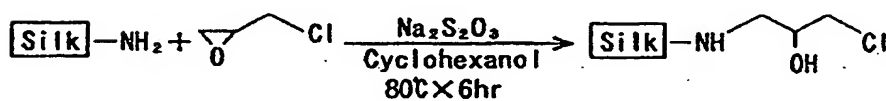
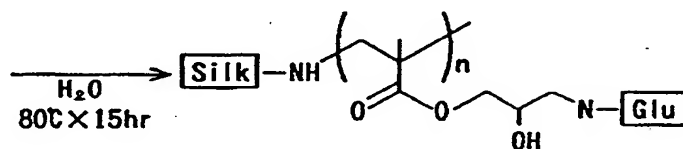
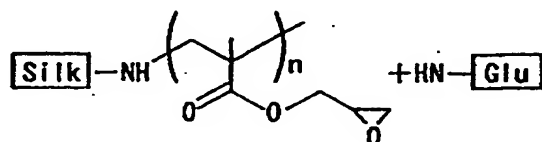
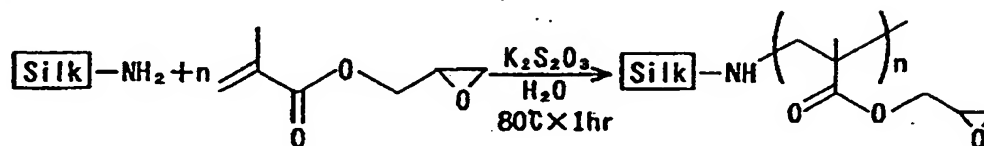
Typical examples of reactions in the introduction of the amine compound using such a cross-linking agent as described above are as follows.

[0035]

[Chemical Formula 6]

Silk is shown by $\boxed{\text{Silk}}\text{-NH}_2$

N-methyl-D-glucamine: $\text{CH}_3\text{NHCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ is shown by $\text{HN-}\boxed{\text{Glu}}$



[0036]

A reaction for introducing a group having a capability of forming a chelate with metalloids into a fiber using such a cross-linking agent is not particularly limited. A preferred process includes the step of allowing the base fiber to react with the above-described cross-linking agent in a polar solvent such as water, N,N'-dimethylformamide or dimethyl sulfoxide at about 60°C to 100°C for about 30 minutes to several ten hours, where necessary using, for example, a reaction catalyst or an emulsifier. According to this reaction, the cross-linking agent is allowed to react with a reactive functional group (e.g., hydroxyl group or amino group) in a fiber molecule to thereby combine with the fiber, and a functional group which is readily reactive with the amine compound as represented by the above-mentioned formula [II] can be introduced into the fiber molecule. Subsequently, the fiber having the introduced functional group is allowed to react with the amine compound in a polar solvent such as water, N,N'-dimethylformamide or dimethyl sulfoxide, where necessary with the use of a reaction catalyst, at 60°C to 100°C for about 30 minutes to several ten hours, and an amino group in the amine compound reacts with a reactive functional group (e.g., epoxy group or halogen group) of the cross-linking agent to thereby introduce the group represented by the above-mentioned formula [I] which has a

capability of forming a chelate with metalloids into the fiber molecule in the form of a pendant.

[0037]

This reaction is usually performed step by step, but in some reaction systems, the cross-linking agent and the amine compound are allowed to coexist to thereby allow the both compounds to react with a fiber. As is already described above, the base fiber to be used in this reaction may be optionally selected from the group consisting of monofilament or multifilament of long fibers, spun yarn of short fibers, woven or knitted fabric produced by weaving or knitting them, and non-woven fabric or paper. It is also possible to use fibers produced by using two or more kinds of fibers in combination or mixture, or a woven or knitted fabric.

[0038]

The amount of the group having the capability of forming a chelate with metalloids into the base fiber can be optionally controlled by the amount of the reactive functional groups in the base fiber molecule, the amount of amine compound to be used for the introduction reaction, or the amount and conditions of reactions of the cross-linking agent and the amine compound. To impart a sufficient capability of capturing metalloids to the fiber, the amount is preferably controlled so that the substituent amount calculated by the following equation

becomes equal to or more than about 10% by weight, more preferably equal to or more than about 20% by weight.

[0039]

substituent rate (% by weight) =

$$\frac{[(\text{weight of fiber after introduction of substituent} - \text{weight of fiber before introduction of substituent}) / (\text{weight of fiber before introduction of substituent})] \times 100}{}$$

(wherein the substituent group means the group represented by the above-mentioned formula [1]).

To enhance the metalloid-capturing capability, the higher the above introduced amount, the better. Accordingly, the upper limit of the substituent rate is not specifically limited. When the substituent rate becomes excessively high, the crystallinity of the substituent-introduced fiber is enhanced and the fiber tends to become fragile. Therefore, the substituent rate is preferably suppressed to equal to or less than about 130% by weight, and more preferably equal to or less than about 80% by weight, synthetically considering practical utility as a material for capturing metalloids and economical efficiency. In some uses, however, the metalloid-capturing capability can also be enhanced by controlling to a high substituent rate such as 150 to 200% by weight depending on the kinds of functional groups or amine compounds in the fiber molecule or the cross-linking agent, the usage and the like.

[0040]

The metalloid-chelate-forming fiber obtained in the manner as described above may be obtained in any form depending on the property of the base fiber used, such as monofilament, multifilament, spun-yarn, non-woven fabric, textile fabric, knits, string, and paper and the like. In any form, substantially all of the groups having the capability of forming a chelate with metalloids described above which have been introduced onto the molecular surface of the fibers having a small diameter effectively exhibit a metalloid-capturing capability. Therefore, the metalloid-chelate-forming fiber exhibits remarkably excellent metalloid-capturing capability as compared with those in the form of granules.

[0041]

As described above, the chelate-forming fiber used in the present invention has an excellent chelate-capturing capability to metalloid ions. Therefore, by manufacturing a filter apparatus including fibers arranged at a space corresponding to the necessity using this chelate fiber as a part or entire of the filter material, and allowing liquid to pass therethrough, the metalloid ions contained in the liquid are captured by forming a chelate and are removed, and at the same time, insoluble impurities mixed in a solid state are also removed, to thereby enabling to highly purify the liquid to be treated in one treatment.

[0042]

In this case, the metalloid-chelate-forming fiber used in the present invention is more expensive than a usual filter material. Therefore, preferably, a large amount of insoluble impurities contained in the liquid to be treated are removed beforehand by proper means, and after that, the liquid is passed through the metalloid-chelate-forming fiber layer to thereby simultaneously removing the remaining insoluble impurities and the metalloid ions.

[0043]

The construction of the filter itself is not noticeably special, and can be formed in the same manner as in filters having all known structures. Such structures include, for example, structure obtained by using the chelate-forming fiber for a part or the entire structure depending on the usage, and forming the chelate-forming fiber material into a mat having a single or multi-layer structure made of a woven/knitted or non-woven fabric having any space between fibers and assembling the mat to a suitable substrate, structure obtained by winding a string made of the chelate-forming fiber around the outer periphery of a liquid-permeable substrate cylinder in a twill pattern several times, structure obtained by folding a woven/knitted fabric or non-woven sheet made of the aforementioned fiber in a pleated pattern and assembling the resultant to a substrate member, and bag filter obtained by

forming a woven or knitted fabric or non-woven fabric made by using the aforementioned fiber into a bag.

[0044]

In this case, the space between fibers can be optionally controlled by adjusting the thickness of the chelate-forming fiber used, the woven or knitted density, the number of lamination layer or the density of lamination, or by adjusting the density of winding, the thickness of wound layers, or the tension of winding when the fiber is obtained by winding a string of the chelate-forming fiber several times into plural layers. A filter having an appropriate capability of purification according to necessity can therefore be obtained by controlling the space between fibers according to the particle sizes of insoluble impurities contaminating the liquid to be treated.

[0045]

In the filter apparatus of the present invention, the filter material may be entirely made of the chelate-forming fiber and the entire filter layer may be imparted with a capability of removing both metalloid ions and insoluble impurities. However, since the chelate-forming fiber of the present invention is more expensive than a normal filter material, it is also possible that the chelate-forming fiber and a normal filter material for filtration are combined with each other at a proper ratio (spun, woven, knitted, laminated and the like) in accordance with the contained ratio of metalloid ions and

insoluble impurities contained in the liquid to be treated, to thereby obtaining high purification effect at relatively low cost.

[0046]

In manufacturing the filter apparatus, it is a matter of course possible to incorporate the non-woven fabric, woven or knitted fabric, string or the like made of the metalloid-chelate-forming fiber manufactured in the above-described method into the filter apparatus. Alternatively, it is also possible that the liquid containing metalloid chelate-forming compound is allowed to circulate through the filter apparatus including the fiber having groups including reactive functional groups with the metalloid-chelate forming compound (or the groups are introduced into the reactive functional groups), and the metalloid-chelate forming functional groups are introduced into the filter material thereafter to thereby imparting a chelate-capturing capability. Therefore, when a normal filter apparatus using, for example, a cellulose as a filter constituent material, and a metalloid-chelate forming functional group is introduced into the filter apparatus, it is possible to obtain the filter apparatus of the present invention also having metalloid ion removing capability.

[0047]

The present invention is structured as described above, and the following advantages can be obtained by using the chelate-forming fiber as a filter material.

[0048]

① A conventional granule chelate resin has an outer peripheral surface and a small hole portion as sites serving to capture a chelate. The diffusion rate is low at the small hole portion and all the functional groups cannot substantially contribute to capture a chelate. Therefore, the effective utilization rate as a chelate resin as a whole is extremely low and the absolute amount of element which can be captured is inevitably insufficient. In addition, a capability of removing insoluble impurities can hardly be expected. Contrarily, in the filter of the present invention, all the chelate-forming functional groups which have been introduced into the surfaces of fibers are effectively utilized for capturing a chelate of metalloid components and the effective specific surface area is large. As a result, high capability of capturing a chelate can be obtained with the use of small amount, and insoluble impurities contained in the liquid to be treated can be simultaneously removed by adjusting a space between fibers, to thereby obtaining a high purification effect in one treatment.

[0049]

② Since the chelate-forming functional groups are exposed on the surfaces of fibers constituting the filter material, the adsorption speed is high.

[0050]

③ A granule chelate resin becomes fragile and changed into fine powder when it is dried, and cannot be used in a practical application. Contrarily, the chelate fiber used in the present invention is obtained by introducing chelate-forming functional groups into the fiber material, it never becomes fragile even when it is dried, and it is easy to repeatedly use the chelate resin by regeneration.

[0051]

④ The granule chelate resin is usable only to limited applications depending on the shape of container into which the granule chelate resin is charged. Contrarily, since the chelate-forming fiber is used as a filter material in the present invention, the chelate-forming fiber can be formed into a filter in an optimum shape corresponding to an intended use by forming the chelate-forming fiber into a form such as non-woven fabric, woven or knitted fabric, a string and the like.

[0052]

⑤ In the granule chelate resin, the space rate is automatically determined by a particle size. Contrarily, in the chelate fiber, the filling density or the space between fibers is optionally changeable by changing the form of the fiber. As a result, a high purification effect corresponding to the particle diameter of insoluble impurities contained in the liquid to be treated can be ensured.

[0053]

⑥ When the filter of the present invention is used, after metalloid components and insoluble impurities are captured by the chelate-forming fiber, and the fiber is treated with strong acid aqueous solution such as basic acid or sulfuric acid and the like. In this manner, only the metalloid elements which have been captured by forming a chelate can be easily detached, and the metalloid components can be collected from the regenerated liquid as valuable components.

[0054]

The chelate-forming fiber used in the present invention has, in addition to the advantages achieved as a result that the fiber is formed into the fiber as described above, a characteristic that it selectively forms a chelate with metalloid components even when other metal ions, for example, metals such as Mg, Ca, Zn, Na, K and the like, or other cationic ions, for example, halogen ions such as fluorine, chlorine, iodine coexist, and can be extremely effectively utilized as a selective capturing material for metalloids. Therefore, in various manufacturing steps, only harmful metalloids are removed from process liquids containing Mg, Ca, Na, K and the like, or alternatively, only harmful metalloids are removed while leaving Mg, Ca, Na, K and the like which may be contained in drinking water or food processing water.

[0055]

As a result, the filter apparatus of the present invention can efficiently remove metalloids due to the metalloid chelate forming capability which is unique to the chelate-forming fiber to be used as a constituent material of the apparatus and also remove insoluble impurities simultaneously, and can be effectively utilized for purifying liquids to be treated such as listed below, for example.

[0056]

a. Purification of drinking water or water for food processing and the like (especially simultaneous removal of harmful ionic substances containing metalloids and insoluble impurities).

[0057]

b. Removal of germanium which is mixed as a polymerization catalyst in ethylene glycol left as an unreacted substance at the time of manufacturing polyester.

[0058]

c. Removal of arsenic contained in edible oils as well as insoluble impurities.

[0059]

d. Removal of boron which may be contained as rust inhibiting component in a waste oil of engine oil, motor oil, or the like (waste oil treatment).

[0060]

e. Removal of boron or silicon as well as insoluble impurities at the time of manufacturing highly pure water.

[0061]

f. Removal and purification of selenium mixed in waste water discharged from a thermal power plant which uses coal as a fuel as well as insoluble impurities.

[0062]

g. Removal and purification of boron mixed in waste water discharged from a nuclear power plant or natural gas utilizing plant as well as insoluble impurities.

[0063]

h. Removal and purification of boron from waste water generated as a result of washing coal and ash as well as insoluble involvements.

[0064]

[Examples]

Next, examples of the present invention will be described. It should be noted that the examples are not intended to limit the scope of the invention, and modifications can be made without departing from the purports described hereinabove and hereinafter and are also included in the technical scope of the present invention.

[0065]

Example .

A commercially available cartridge filter (produced by Advantec Toyo Kaisha, Ltd. under the trade name of "TCW-1-CSS", nominal pore size: 1 μm) produced by winding a cotton spun yarn around a stainless steel core material in a twill pattern was mounted to a polypropylene housing (produced by Advantec Toyo Kaisha, Ltd. under the trade name of "1PP-1-FS-000"). Separately, in 7000 ml of distilled water, 53.6 g of glycidyl methacrylate, 2.7 g of a nonionic surfactant (produced by Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. under the trade name of "Noigen EA126"), 2.7 g of a nonionic surfactant (produced by Nippon Oils & Fats Corporation under the trade name of "Nonion OT-221"), 5.8 g of a 31% H_2O_2 water, and 471.2 g of a 0.5% aqueous thiourea dioxide solution were dissolved to yield a solution. The solution was circulated at 60°C at a flow rate of 15 liter/minute for 1 hour, using a circulating pump, to thereby graft glycidyl methacrylate to a cotton spun yarn molecule. After the reaction solution was discharged, the filter was washed by circulating 3000 ml of distilled water.

[0066]

Next, 1500 g of N-methyl-D-glucamine was dissolved in 3000 ml of distilled water, and the resulting solution was circulated in the glycidyl methacrylate-grafted filter at 80°C for 2 hours to introduce a metalloid chelate-forming functional group into the cotton spun yarn constituting the filter. Subsequently, circulation and discharge were repeated using

distilled water until washings became neutral to yield a metalloid chelate-forming filter.

[0067]

This metalloid chelate-forming filter was then mounted to the polypropylene housing. Separately, boric acid was dissolved in distilled water and the concentration of boron was adjusted to 10 ppm to yield a solution, and in 10 liters of this solution, 2.01 g of a fine silicon dioxide powder having a mean particle size of 10 μm was dispersed as an insoluble impurity to yield a test solution. The test solution was circulated at 25°C at a flow rate of 15 liter/minute for 30 minutes.

[0068]

After that, the concentration of boron remained in the test solution was then determined to find that the concentration was reduced to 1 ppm or less. Separately, 1 liter of the test solution was allowed to pass through a membrane filter having a pore size of 0.1 μm and a removal percentage was determined by measuring the residual amount of silicon dioxide to find that the removal percentage was 96%.

[0069]

Example 2

A metalloid chelate-forming filter prepared in the same manner as in Example 1 was mounted to the polypropylene housing. Separately, germanium oxide was dissolved in an alkali and the resulting solution was adjusted to neutral and was

adjusted to a germanium concentration of 10 ppm to yield a solution. In 10 liters of this solution, 1.98 g of a fine silicon dioxide powder having a mean particle size of 10 μm was dispersed as insoluble impurity to yield a test solution. The test solution was circulated at 25°C at a flow rate of 15 liter/minute for 30 minutes.

[0070]

Subsequently, the concentration of germanium remained in the test solution was determined to find that the concentration was reduced to 1 ppm or less. Separately, 1 liter of the test solution was allowed to pass through a membrane filter having a pore size of 0.1 μm and a removal percentage was determined by measuring the residual amount of silicon dioxide, to find that the removal percentage was 97%.

[0071]

Example 3

A metalloid chelate-forming filter prepared in the same manner as in Example 1 was mounted to the polypropylene housing. Separately, arsenic trioxide was dissolved in an alkali and the resulting solution was adjusted to an arsenic concentration of 10 ppm to yield a solution. In 5 liters of this solution, 1.04 g of a fine silicon dioxide powder having a mean particle size of 10 μm was dispersed as insoluble impurity to yield a test solution. The test solution was circulated at 25°C at a flow rate of 15 liter/minute for 30 minutes.

[0072]

Subsequently, the concentration of arsenic remained in the test solution was determined to find that the concentration was reduced to 1 ppm or less. Separately, 1 liter of the test solution was allowed to pass through a membrane filter having a pore size of 0.1 μm and a removal percentage was determined by measuring the residual amount of silicon dioxide, to find that the removal percentage was 97%.

[0073]

Example 4

A metalloid chelate-forming filter was prepared in the same manner as in Example 1, except that a cartridge filter (produced by Advantec Toyo Kaisha, Ltd. under the trade name of "TC-1", nominal pore size: 1 μm) produced by molding a cellulose fiber filter paper into a pleated pattern was used instead of the cartridge filter produced by winding a cotton spun yarn around a stainless steel core material in a twill pattern used in Example 1.

[0074]

The above-prepared metalloid chelate-forming filter material was mounted to the same polypropylene housing as above. Separately, boric acid was dissolved in distilled water and the resulting solution was adjusted to a boron concentration of 10 ppm. In 10 liters of the resulting solution, 1.89 g of a fine silicon dioxide powder having a mean particle size of 10 μm was

dispersed as insoluble impurity to yield a test solution. The test solution was circulated at 25°C at a flow rate of 15 liter/minute for 30 minutes.

[0075]

Then, the concentration of boron remained in the test solution was determined to find that the concentration was reduced to 1 ppm or less. Separately, 1 liter of the test solution was allowed to pass through a membrane filter having a pore size of 0.1 μm and a removal percentage was determined by measuring the residual amount of silicon dioxide, to find that the removal percentage was 97%.

[0076]

Example 5

A metalloid chelate-forming filter prepared in the same manner as in Example 1 was mounted to a stainless steel housing (produced by Advantec Toyo Kaisha, Ltd. under the trade name of "ITS"), and a test solution prepared by dispersing 0.46 g of a fine silicon dioxide powder having a mean particle size of 10 μm as insoluble impurity in 2 liters of engine oil having a boron concentration of 35 ppm was circulated therein at 25°C at a flow rate of 1 liter/minute for 30 minutes.

[0077]

Subsequently, the concentration of boron remained in the test solution was determined to find that the concentration was reduced to 1 ppm or less. Separately, 1 liter of the test

solution was diluted with mineral spirit and was then allowed to pass through a membrane filter having a pore size of 0.1 μm and a removal percentage was determined by measuring the residual amount of silicon dioxide, to find that the removal percentage was 95%.

[0078]

[Effect]

The present invention is configured as described above. The use of the metalloid chelate-capturing filter having both a high capturing capability to metalloid ions and a removing capability to insoluble impurities as a filter material can concurrently remove metalloid components and insoluble impurities in a liquid to be treated to thereby very efficiently purify the liquid to be treated.

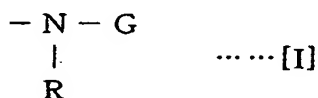
【Kind of document】 ABSTRACT

【Summary】

【Object】 To establish a filter apparatus and a purification method capable of concurrently and efficiently removing metalloid elements such as boron, germanium or compounds thereof as well as insoluble impurities contained in the liquid to be treated.

【Construction】 The present invention discloses a filter apparatus capable of concurrently removing metalloids and insoluble impurities for purification using the metalloid chelate-forming fiber in which, at least as a part of the filter material, an amino group, and a group having at least two hydroxyl groups combined with carbons are introduced into a fiber molecule, specifically, a group represented by the following formula [I] is introduced into the fiber molecule, and a method for purifying the liquid using the same:

【Chemical Formula 1】



[wherein, G represents a chain sugar alcohol residue or a polyhydric alcohol residue, and R represents a hydrogen atom, a (lower) alkyl group, or -G (wherein G has the same meaning as defined above and may be a group identical to or different from the aforementioned G)].

【Selected Figure】 None